

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
Совета Министров СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 478838

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 17.09.73 (21) 1962943/23-5

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 30.07.75: Бюллетень № 28

Дата опубликования описания 15.03.76

(51) М. Кл. С 08f 1/82  
С 08f 11/02

(53) УДК 678.744.4  
(068.8)

(72) Авторы  
изобретения

Л. И. Маженина, М. П. Березин и Г. В. Королев

(71) Заявитель

Отделение ордена Ленина института химической физики АН СССР

## (54) СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

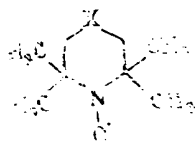
1

Изобретение относится к способам ингибирования радикальной полимеризации и может быть использовано при синтезе и хранении олигоэфиракрилатов в целях предотвращения спонтанной полимеризации, а также при получении на их основе армированных пластмасс, лаков, защитных покрытий и т. д. для обеспечения необходимой задержки полимеризации.

Известен способ ингибирования радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов путем введения в полимеризуемую массу бинарной ингибирующей системы «хинон — йод». В этой системе йод является синергистом хинона.

Однако известная ингибирующая система характеризуется низкой эффективностью способа, дает окрашенные полимерные материалы, а один из компонентов системы — йод — не из растворов способен сублимировать.

С целью увеличения эффективности способа и предотвращения образования олигомерных перекисей в качестве бинарной ингибирующей системы используют систему, состоящую из соединения, имеющего иминоксильные свободные радикалы в общей формуле

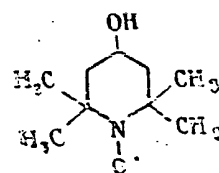


2

где X — CH<sub>2</sub>, CHOH, CO, CHORh, CHOCOR, CHNH<sub>2</sub>, и хинона.

По предлагаемому способу использование иминоксильный свободный радикал является синергистом.

Пример 1. В два реакционных сосуда заливают диметакрилат триэтилентриглицерола. В него вводят перекись дициклогексилпероксидкарбоната в количестве 0,5 вес. %. Во второй сосуд вводят дополнительно иминоксильный свободный радикал — 2,2,6,6-тетраметил-1-оксипиридин-1-оксил (HCP<sub>4</sub>)



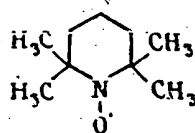
в количестве 0,03 вес. %. Полимеризацию проводят при 50°C. Глубина полимеризации через 1 час в первом сосуде составляет 90 вес. %, во втором — 30 вес. %.

Такое значительное снижение глубины полимеризации происходит за счет разрушения перекиси безвредной иминоксильного свободного радикала.

Пример 2. В два реакционных сосуда заливают полимеризуемую массу триэтилентриглицерола, армированную дицикло-

ром — азобисизобутиронитрилов в количестве 0,18 вес. %. В первый сосуд вводят бензохинон в количестве 0,011 вес. %, во второй — 0,007 вес. %. Задержка полимеризации (жизнеспособность композиции) составляет в первом сосуде 35 мин, во втором — 20 мин.

Пример 3. В реакционный сосуд заливают полимеризуемую массу диметакрилата триэтиленгликоля, заправленную инициатором — азобисизобутиронитрилом в количестве 0,18 вес. %. Дополнительно в нее вводят иминоксильный свободный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ИСП<sub>1</sub>) в количестве 0,007 вес. %.



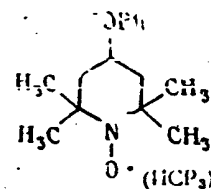
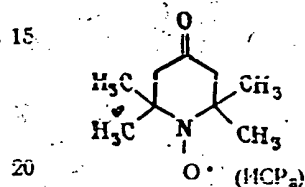
Задержка полимеризации составляет 145 мин.

Пример 4. В два реакционных сосуда заливают полимеризуемую массу диметакрилата триэтиленгликоля, заправленную инициатором — азобисизобутиронитрилом в количестве 0,18 вес. % и бензохиноном. В первый сосуд вводят 0,01 вес. % бензохинона, во второй — 0,0067 вес. %. В оба сосуда дополнительно вводят иминоксильный свободный радикал (ИСП<sub>1</sub>) в количестве 0,007 вес. %.

Задержка полимеризации составляет в первом сосуде 815 мин, во втором — 425 мин, т. е. в обоих случаях она значительно возрастает (в 7—10 раз).

Пример 5. В три реакционных сосуда за-

ливают полимеризуемую массу диметакрилата триэтиленгликоля, заправленную инициатором — азобисизобутиронитрилом в количестве 0,18 вес. % и бензохиноном в количестве 0,007 вес. %. В качестве синергиста в полимеризуемую массу вводят иминоксильные свободные радикалы с разным X в количестве 0,007 вес. %. В первый сосуд вводят ИСП<sub>2</sub>, во второй — ИСП<sub>3</sub>, в третий — ИСП<sub>4</sub>. Задержка полимеризации во всех сосудах независимо от природы X составляет 425 мин.



Пример 6. В два реакционных сосуда заливают полимеризуемую массу диметакрилата триэтиленгликоля, заправленную инициатором — азобисизобутиронитрилом в количестве 0,175 вес. % и бензохиноном. В первый сосуд вводят 0,0103 вес. % бензохинона, во второй — 0,0067 вес. %. В качестве синергиста в полимеризуемую массу обоих сосудов вводят йод. Задержка полимеризации составляет в первом сосуде 80 мин, во втором — 70 мин.

Полимеризацию во всех примерах, кроме примера 1, проводят при 60°C; от кислорода воздуха полимеризуемую массу освобождают продувкой аргоном.

Результаты проведенных опытов приведены в таблице.

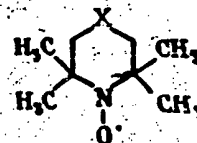
Пример	Количество исходных веществ, вес. %			Задержка полимеризации ( $\tau$ ), мин	Отношение задержки полимеризации с добавкой синергиста к задержке полимеризации без добавки синергиста
	Азобис-бутиро-нитрил	Бензо-хинон	Синергист		
2	0,18	0,0106	—	$\tau_0$ 35	—
2	0,183	0,007	—	$\tau_0$ 20	—
6	0,175	0,0103	Йод-0,0074	$\tau_3$ 80	$\tau_3/\tau_0$ 2,28
3	0,174	0,0067	Йод-0,008	$\tau_4$ 70	$\tau_4/\tau_0$ 3,5
3	0,18	—	ИСП <sub>1</sub> -0,007	$\tau_5$ 145	—
4	0,174	0,01	ИСП <sub>1</sub> -0,0065	$\tau_5$ 815	$\tau_5/\tau_0$ 23,5
4	0,173	0,006	ИСП <sub>1</sub> -0,007	$\tau_5$ 425	$\tau_5/\tau_0$ 21,3
5	0,18	0,007	ИСП <sub>2</sub> -0,007	$\tau_5$ 425	$\tau_5/\tau_0$ 21,2
5	0,18	0,007	ИСП <sub>3</sub> -0,007	$\tau_5$ 425	$\tau_5/\tau_0$ 21,2
5	0,18	0,007	ИСП <sub>4</sub> -0,007	$\tau_5$ 425	$\tau_5/\tau_0$ 21,2

## Предмет изобретения

Способ ингибирования радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов путем введения в полимеризуемую массу бинарной ингибирующей системы, отличающийся тем, что, с целью увеличения эффективности способа и предотвращения образования олигомерных перекисей, в качестве бинарной ингибирующей системы применяют систему, состоящую

5

из иминоксильного свободного радикала общей формулы



10

где X, например,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CHOH}$ ,  $\text{CHOCOR}$ ,  $\text{CHOPh}$ ,  $\text{CHNH}_2$ , и хинона.

Составитель Т. Самедова

Редактор Т. Никольская

Техред Н. Кухляна

Корректор Л. Котова

Заказ 367 6

Изд. № 1678

Тираж 583

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР  
по делам изобретений и открытий  
119335, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2